

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

A.O.5807

Article principal
recouvrant en partie

la T H E S E présentée
pour l'obtention
du grade de DOCTEUR ES SCIENCES
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par M. Jean-Yves BOOS

Sujet de la thèse : Etude de la corrosion intergranulaire de
l'aluminium par l'eau pressurisée, et de ses
relations avec la structure des joints de grains

Soutenue le : 23 juin 1971

Devant la Commission d'examen composée de :

- M. G. CHAUDRON	Président
- M. J. TALBOT	
- M. C. GOUX	
- M. J. MONTUELLE	Examineurs
- M. H. CORIOU	

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

A.O.5807

Article principal
recouvrant en partie

la T H E S E présentée
pour l'obtention
du grade de DOCTEUR ES SCIENCES
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par M. Jean-Yves BOOS

Sujet de la thèse : Etude de la corrosion intergranulaire de
l'aluminium par l'eau pressurisée, et de ses
relations avec la structure des joints de grains

Soutenue le : 23 juin 1971

Devant la Commission d'examen composée de :

- M. G. CHAUDRON	Président
- M. J. TALBOT	
- M. C. GOUX	
- M. J. MONTUELLE	Examineurs
- M. H. CORIOU	



Exemples d'interactions entre l'hydrogène et les joints de grains au cours de la corrosion intergranulaire de l'aluminium dans l'eau pressurisée

EXAMPLES FOR THE INTERACTIONS BETWEEN HYDROGEN AND GRAIN BOUNDARY DURING INTERGRANULAR CORROSION OF ALUMINIUM IN PRESSURISED WATER

J. Y. Boos

C. Goux

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France

RESUME

Des bicristaux orientés en aluminium raffiné, préparés par solidification contrôlée en nacelle horizontale, ont été utilisés pour étudier quelques aspects de la corrosion intergranulaire que subit ce métal dans l'eau pressurisée, à une température de 150°C. L'examen de la corrosion d'un joint symétrique de flexion, entre deux cristaux désorientés d'un angle donné autour d'un axe $\langle 001 \rangle$, a permis de mettre en évidence une forme originale de l'anisotropie d'un joint de ce type. La corrosion en effet ne progresse pas à la même vitesse dans les deux sens de la direction normale à l'axe de flexion. Cette anisotropie n'est pas attribuée à la structure intrinsèque du joint, mais à sa position par rapport aux deux réseaux qu'il sépare, et dont les directions $\langle 011 \rangle$ constitueraient des canaux privilégiés pour la diffusion d'hydrogène.

Deux séries de bicristaux, contenant respectivement des joints symétriques de flexion autour de $\langle 001 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$, ont permis d'examiner dans ces deux cas l'influence de l'un des cinq paramètres qui définissent macroscopiquement la géométrie d'un joint de grains. Parmi les joints de macles, il en est qui présentent à la corrosion intergranulaire une résistance remarquable : ce sont les joints (111) et (311), c'est-à-dire ceux dont les énergies calculées sont les plus faibles. Ce résultat ne peut être interprété qu'en considérant cette fois la structure même des joints.

On définit et l'on calcule le défaut de densité d'un joint, par rapport à la structure cristalline parfaite. Ce défaut serait une des causes essentielles de l'accumulation d'hydrogène dans le joint et du dommage qui en résulte.

Abordant enfin des considérations thermodynamiques d'un point de vue phénoménologique, on montre que l'énergie interne d'un joint provient également du défaut de densité de sa structure, et que son entropie résulte de la perte de leur voisinage normal subie par certains atomes.

ABSTRACT

Oriented bicrystals of high purity aluminum, prepared by controlled solidification in a horizontal boat, were used to investigate some aspects of the intergranular corrosion of this metal in pressurised water at a temperature of 150°C.

An original form of anisotropy was found by examination of the corrosion occurring at a $\langle 001 \rangle$ symmetrical tilt boundary. Intergranular corrosion rates differ along the two opposite directions which are perpendicular to the tilt axis. The anisotropy is explained in terms of the position of the boundary with respect to the two lattices, whose $\langle 011 \rangle$ directions would constitute preferential channels for hydrogen diffusion, and not in terms of the intrinsic structure of the boundary.

Two series of bicrystals containing symmetrical $\langle 001 \rangle$ and $\langle 011 \rangle$ tilt boundaries respectively, allowed us to investigate the influence on the corrosion rate of one of the five parameters which macroscopically define the geometry of a grain boundary. Amongst twin boundaries it is found that those boundaries which have the lowest energies show the highest resistance to intergranular corrosion. This result may be explained only in terms of the boundary structure.

One calculates the decrease in atomic density in the grain-boundary region, with respect to the atomic density in a perfect lattice. Such a decrease is the main factor in the accumulation of hydrogen in the boundary, with the ensuing damage.

This concept of a decrease in atomic density allows one to estimate grain-boundary energies, and thus to obtain a better understanding of the correlation between grain-boundary energy and intergranular corrosion.

INTRODUCTION

Les premières observations sur le comportement de l'aluminium dans diverses atmosphères — industrielles, rurales ou tropicales — et dans diverses eaux naturelles — eaux douces ou eaux de mer — remontent probablement à la fin du siècle dernier. Mais la nécessité d'étudier le comportement de l'aluminium dans de l'eau industriellement pure, c'est-à-dire déminéralisée et exempte d'oxygène dissous, et ceci jusqu'à des températures de l'ordre de 300°C, n'est apparue que vers 1950, en raison de l'intérêt que ce métal et ses alliages pouvaient présenter dans le domaine de l'énergie nucléaire, pour la construction de réacteurs modérés et refroidis à l'eau. Les travaux entrepris à cette époque ont montré que l'aluminium de haute pureté subit dans l'eau, dès 100°C, une corrosion rapide (1), dont le caractère intergranulaire est nettement marqué (2), tandis que le métal de pureté courante se montre plus résistant (3). L'attaque s'accompagne d'une expansion du métal, d'autant plus spectaculaire que celui-ci est plus pur : la surface d'un échantillon peut augmenter de 70 % (4). Les observations micrographiques ont montré que cette oxydation revêt trois formes (5).

La première est une attaque superficielle qui fait apparaître, par dessus la couche naturelle d'alumine anhydre, un film homogène et transparent d'alumine hydratée, dont l'épaisseur croît uniformément jusqu'à une limite voisine de 10 μ . Ce film assure probablement un rôle protecteur.

La seconde est une attaque par piqûres, qui se substitue assez rapidement à l'attaque superficielle. Les piqûres apparaissent à l'interface entre le métal et le film homogène dont elles arrêtent progressivement la croissance. Elles permettent à l'oxydation de se poursuivre en formant une couche désordonnée, dont l'épaisseur moyenne augmente régulièrement, mais qui n'a plus aucune action protectrice.

La troisième forme est une attaque intergranulaire qui se manifeste dès le début de l'exposition à l'eau, et qui ne semble pas se ralentir au cours du temps. Cette forme d'attaque a évidemment des conséquences extrêmement graves sur la résistance du métal.

Le mécanisme généralement admis, pour rendre compte du mauvais comportement de l'aluminium pur dans l'eau pressurisée, attribue un rôle essentiel à la réaction cathodique de formation d'hydrogène moléculaire (3,6). Exposé à l'eau, l'aluminium se recouvre d'une couche d'alumine hydratée cependant que des ions H^+ diffusent à travers cette couche et sont réduits en hydrogène atomique à l'interface métal-oxyde. Une grande partie des atomes ainsi formés diffuse dans le métal et s'accumule aux endroits où cela est possible, comme les joints de grains, pour former de l'hydrogène moléculaire qui ne diffuse plus. La pression gazeuse s'y élève et transforme ces zones d'accumulation en soufflures, dont l'éclatement permet à l'eau de pénétrer bien au-delà de l'interface métal-oxyde. Il en résulte à nouveau la formation d'hydrogène, et le phénomène de corrosion s'entretient de lui-même. La meilleure confirmation de ce mécanisme est le succès qu'ont remporté les méthodes de protection qu'il suggère (3). Elles sont de plusieurs types.

Une première méthode consiste à préparer de l'aluminium contenant le moins possible de vides et de défauts, pour que l'hydrogène n'y puisse pas diffuser facilement, ni se rassembler pour former des soufflures. Un métal coulé sous vide présente effectivement une bonne résistance à la corrosion, qu'il perd cependant à la suite des opérations de mise en forme.

Une seconde méthode consiste à établir des cathodes qui libèrent l'hydrogène sous une forme qui ne lui permette plus de diffuser dans le métal. Des micro-cathodes à faible surtension d'hydrogène, favorisant son dégagement sous forme moléculaire et lui évitant de diffuser au préalable à l'état atomique dans le métal, peuvent être obtenues en ajoutant à l'aluminium du fer et du nickel : on

s'explique ainsi que le métal de pureté ordinaire soit plus résistant que le métal de haute pureté.

Une troisième méthode, enfin, consiste à établir des cathodes qui libèrent l'hydrogène à un endroit tel qu'il ne puisse plus diffuser dans le métal. Cela revient à polariser anodiquement l'aluminium, soit en le couplant à un métal plus noble que lui comme l'acier inoxydable, soit en le faisant traverser par un courant. Cette protection anodique est très efficace.

En déterminant les conditions d'emploi de l'aluminium et de ses alliages dans l'eau chaude, les travaux dont nous venons de donner un aperçu ont atteint le but très pratique qui était le leur. Mais leur mérite ne s'arrête pas là. Ils ont en effet souligné le caractère intergranulaire que présente l'attaque de l'aluminium par l'eau, caractère d'autant plus net que le métal est plus pur et ont ainsi soulevé un problème important. Ce problème est celui des causes de la corrosion intergranulaire d'un métal pur. Il n'était pas absolument neuf, puisqu'on connaissait déjà l'exemple de la corrosion intergranulaire de l'aluminium par l'acide chlorhydrique (7,8), mais il se trouvait posé dans un nouveau cas.

Les exemples bien connus de corrosion intergranulaire affectant certains alliages ont mis en lumière le rôle essentiel joué, dans ces phénomènes, par les éléments différents du métal de base. C'est donc aux impuretés résiduelles que l'on pense tout d'abord en cherchant les causes de la corrosion intergranulaire d'un métal pur. Celles-ci sont en effet à l'état de traces, mais peuvent avoir une influence essentielle en se concentrant dans les joints. Cette première hypothèse permet cependant mal d'expliquer pourquoi l'intensité du phénomène ne diminue pas sensiblement lorsque la pureté du métal augmente (9).

Une deuxième hypothèse a été émise, qui fait intervenir la structure intrinsèque du joint (8, 10, 11). Celle-ci est évidemment différente de celle des cristaux adjacents, et certainement moins parfaite. Dans un milieu agressif, un joint de grains risque donc de constituer un point faible du métal.

Le travail que nous présentons n'a pas la prétention de trancher entre ces deux hypothèses, qui ne sont d'ailleurs pas exclusives l'une de l'autre. Il n'a pour ambition que de préciser l'influence que peuvent avoir, sur la sensibilité à la corrosion, les facteurs cristallographiques définissant le joint. Un tel travail ne peut être entrepris qu'à l'aide d'échantillons bicristallins orientés avec une précision aussi grande que possible.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La grande susceptibilité du métal pur à une corrosion intergranulaire, étroitement localisée, nous a conduit à choisir comme matériau d'étude le métal le plus pur que nous puissions avoir en grande quantité. Il s'agit d'un aluminium d'origine industrielle, dont le titre conventionnel est de 99,998 %, ce qui ne veut rien dire, sinon que ce métal se situe au sommet de l'échelle des puretés industrielles.

A partir de ce métal, nous avons préparé des bicristaux orientés, en utilisant le principe décrit par B. CHALMERS il y a une vingtaine d'années (12). Ils consistent à solidifier, dans une direction et à une vitesse déterminées, un échantillon métallique préalablement fondu dans une nacelle horizontale. L'orientation cristallographique est imposée par un germe, convenablement disposé au contact du métal liquide, à partir duquel la solidification débute. L'opération est effectuée dans un four, essentiellement constitué d'un élément chauffant mobile qui se déplace à l'intérieur d'un tube chauffant fixe (13, 14, 15). Les bicristaux obtenus ont une longueur de 16 cm et une section de 1 cm² environ.

Nous n'utilisons que la moitié des bicristaux dans laquelle la composition peut être considérée comme uniforme. Un découpage électrolytique (13, 14), qui évite tout écrouissage, permet d'y pré-

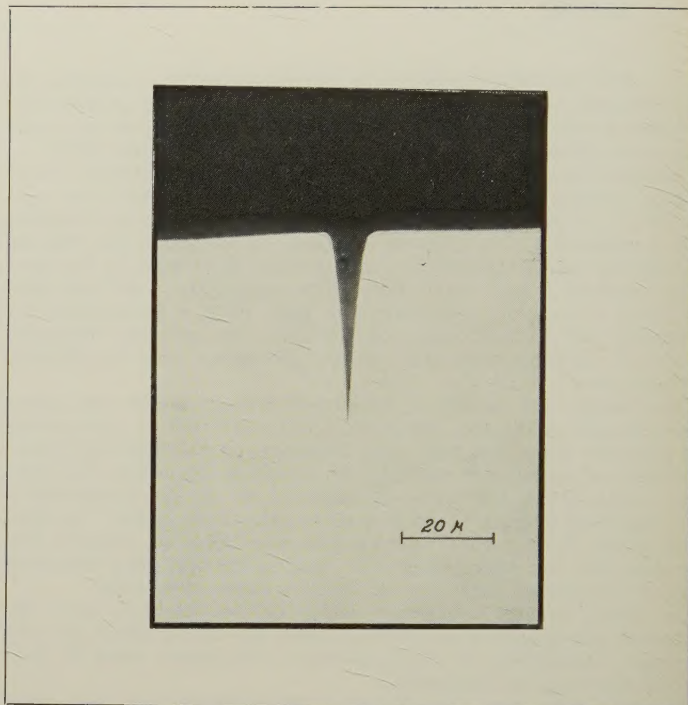


Fig. 1 Coupe d'un sillon d'attaque intergranulaire.

lever des échantillons en forme de plaquettes, qui ont approximativement pour dimensions 4 x 2 x 0,5 cm³. Ces échantillons sont percés électrolytiquement pour pouvoir être suspendus commodément, puis polis électrolytiquement pour présenter un aspect de surface de référence. Ils sont alors exposés, dans un autoclave, à de l'eau bidistillée et désaérée, d'une résistivité voisine de 1,2 MΩ-cm. La température d'exposition qui a été adoptée est de 150°C. Après exposition, les échantillons sont enrobés dans une résine polyester, puis sciés en deux morceaux. Les deux sections que l'on a fait ainsi apparaître subissent un polissage micrographique et sont examinées au microscope optique. La figure 1 montre l'aspect des sillons intergranulaires que l'on observe alors. La netteté de leur contour permet d'en mesurer les dimensions sans ambiguïté. Pour évaluer la précision de ces mesures, on peut effectuer plusieurs polissages successifs du même échantillon, afin d'en observer différentes sections voisines. On constate que les résultats des mesures sont entachés d'un taux d'incertitude de ± 5 à 10 %.

NOUVELLE FORME D'ANISOTROPIE D'UN JOINT DE GRAINS

Nos cristaux d'aluminium sont fabriqués par solidification contrôlée d'un échantillon liquide, que seule sa gaine d'alumine maintient en forme sur un support plan. Ils présentent ainsi une face plane qui s'est solidifiée au contact du support et une face légèrement bombée qui est constamment restée libre.

On constate très généralement que la pénétration intergranulaire est plus rapide à partir de la face bombée qu'à partir de la face plane. Ce fait peut être expliqué par une ségrégation d'impuretés. La face plane s'est en effet solidifiée et refroidie, donc contractée, au contact du support en alumine : le frottement qui en résulte

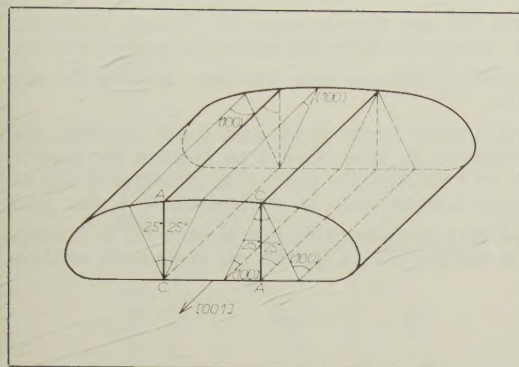
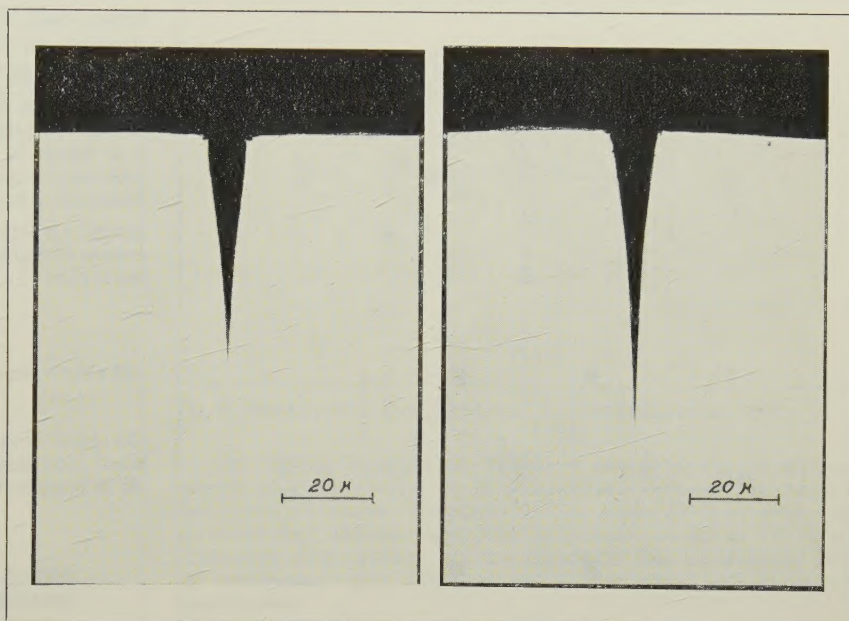


Fig. 2 Echantillon tricristallin.

Fig. 3 Sillons intergranulaires apparus dans les sens $\overrightarrow{AC}$ et $\overrightarrow{CA}$.



a créé une déformation plastique locale (16), c'est-à-dire des défauts réticulaires qui se seront rapidement entourés d'une atmosphère d'impuretés.

Cette observation nous interdit de comparer des attaques qui se développent respectivement à partir de la face plane et de la face bombée des échantillons. Nous avons choisi de ne considérer que les attaques qui ont lieu à partir de la face bombée, puisqu'elles se développent alors dans une zone de plus grande perfection structurale et de plus grande pureté.

On peut cependant se demander si la ségrégation est la seule cause de la différence observée, ou si, sur une même direction cristallographique d'un joint de grains, le sens géométrique dans lequel la corrosion intergranulaire progresse peut également intervenir.

Pour répondre à cette question, nous avons préparé des tricristaux, dont l'orientation est schématisée sur la figure 2. Ils contiennent deux joints parallèles, identiques au point de vue cristallographique : ce sont des joints de flexion, symétriques, entre deux grains désorientés de 50° autour d'un axe $\langle 001 \rangle$. Il s'agit d'un joint assez quelconque, puisqu'il n'est ni de faible désorientation, ni de haute coïncidence. Les deux grains latéraux ont la même orientation. Ces échantillons nous permettent de comparer les phénomènes intergranulaires qui se déroulent, à partir d'une même face de l'échantillon, dans les deux sens opposés d'une même direction cristallographique. Cette direction est la normale à l'axe de flexion $\langle 001 \rangle$. Nous avons appelé les deux sens opposés $\overrightarrow{AC}$ et $\overrightarrow{CA}$.

Les profondeurs y des sillons intergranulaires apparus après un maintien de 4 heures dans de l'eau à 150°C sont les suivantes :

$$y_{\overrightarrow{AC}} = 25 \mu$$

$$y_{\overrightarrow{CA}} = 33 \mu$$

et après un maintien de 10 heures (fig. 3) :

$$y_{\overrightarrow{AC}} = 52 \mu \pm 2 \mu$$

$$y_{\overrightarrow{CA}} = 69 \mu \pm 2 \mu$$

On constate que la vitesse de la corrosion intergranulaire ne dépend pas seulement de la direction qui sert à l'évaluer. Sur la

direction cristallographique perpendiculaire à l'axe de flexion, elle dépend aussi du sens dans lequel elle progresse : la valeur de cette vitesse dans le sens $\overrightarrow{AC}$ n'est que les $3/4$ de sa valeur dans le sens $\overrightarrow{CA}$ (17).

L'interprétation que nous proposons attribue un rôle essentiel à la diffusion d'hydrogène dans le métal, et s'accorde en cela avec les conclusions généralement admises. Elle repose sur l'hypothèse qu'il existe, pour la diffusion d'hydrogène, des directions privilégiées. Étant donné sa taille, un atome d'hydrogène diffuse certainement dans l'aluminium en interstitiel, c'est-à-dire en passant par les vides que laisse subsister l'empilement compact des atomes dans une structure CFC. On conçoit que certaines directions puissent être plus favorables à ce mécanisme, parce que plus « transparentes ».

Pour préciser cette notion, effectuons une projection orthogonale du réseau sur un plan normal à une direction réticulaire (D). On obtient un réseau plan dont la maille simple a une aire A. Nous dirons que la direction (D) est d'autant plus transparente que l'aire A est plus grande. Les plus transparentes sont certainement les directions denses. La figure 4 représente les projections d'un réseau CFC, dont le paramètre est a, sur des plans respectivement normaux aux directions $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$. On constate que la maille simple du réseau plan obtenu est la plus grande lorsque le réseau CFC est projeté parallèlement à la direction $\langle 011 \rangle$. Nous dirons que la direction $\langle 011 \rangle$ est la plus transparente, et nous supposons qu'elle constitue une direction privilégiée pour la diffusion d'hydrogène.

Cette hypothèse n'est d'ailleurs pas dénuée de tout fondement expérimental. En effet, l'existence de canaux privilégiés a déjà été mise en évidence par les études de pénétration d'ions de plus ou moins haute énergie dans un réseau cristallin : ce sont précisément les directions $\langle 011 \rangle$ qui se sont montrées les plus favorables à la pénétration de protons de 75 keV dans des lames minces d'or (18).

Voyons donc où cette hypothèse nous conduit. La figure 5 représente la section d'un bicristal constitué de deux grains désorientés d'un angle θ autour d'un axe $\langle 001 \rangle$. Puisque c'est à l'interface métal-oxyde que sont réduits les ions H^+ , il existe dans la région superficielle du métal une teneur élevée en hydrogène. Celui-ci diffuse vers le joint de grains qui constitue une zone d'ac-

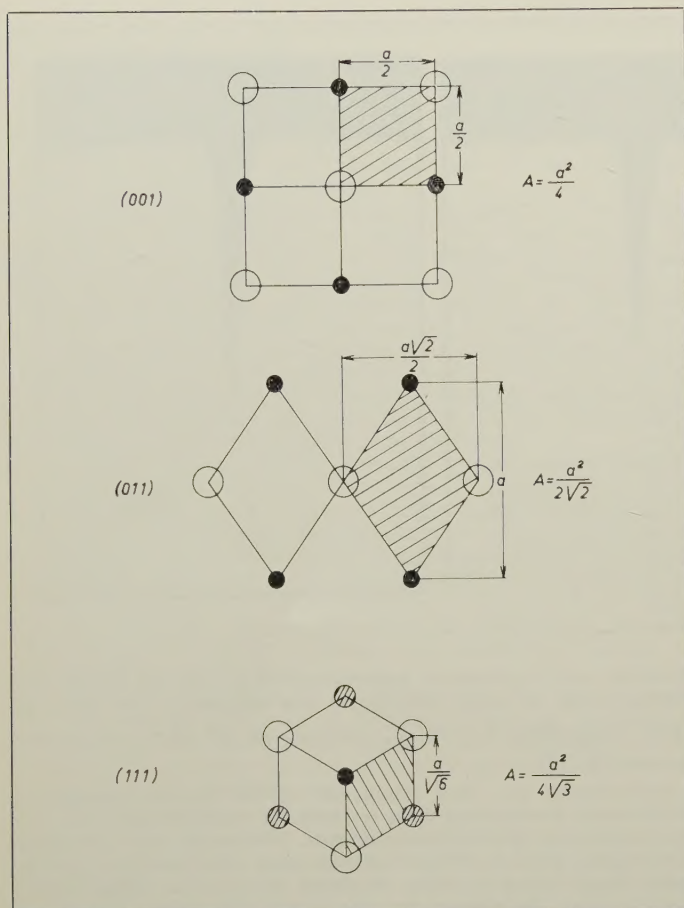
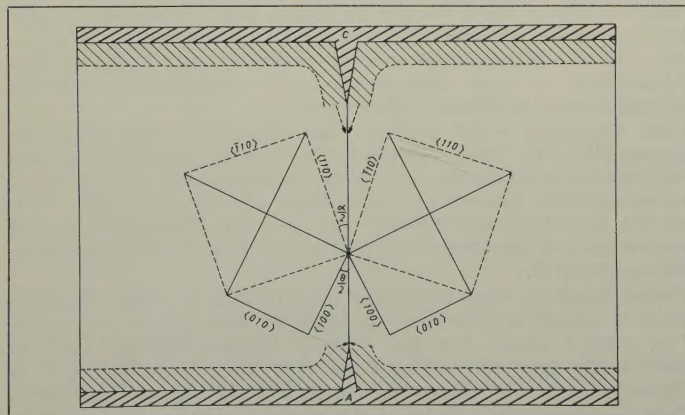


Fig. 4 Projections orthogonales d'un réseau CFC sur trois plans de bas indices.

cumulation possible. Nous supposons qu'il emprunte pour cela de préférence les directions $\langle 011 \rangle$ qui appartiennent à un plan normal au joint. Il apparaît clairement, sur la figure 5, que les directions $\langle 011 \rangle$ qui permettent à l'hydrogène de quitter la région du métal sous-jacente à la couche d'oxyde, pour diffuser vers le joint, ont une inclinaison bien plus favorable à une péné-

Fig. 5 Explication de l'anisotropie par la disposition des directions $\langle 011 \rangle$.



tration dans le sens $\overrightarrow{CA}$ que dans le sens $\overrightarrow{AC}$. Puisque c'est l'hydrogène qui est à l'origine du dommage que subit le joint, on comprend que la corrosion progresse plus vite dans le sens $\overrightarrow{CA}$ que dans le sens $\overrightarrow{AC}$.

Cette interprétation attribue l'anisotropie dont il est question, non à la structure intrinsèque du joint, mais à sa position par rapport aux deux réseaux qu'il sépare. On peut donc chercher à prévoir comment elle évolue lorsque varie la désorientation θ des deux grains. Le sens $\overrightarrow{CA}$ sera plus favorable que le sens $\overrightarrow{AC}$ à la pénétration d'hydrogène tant que l'angle α défini sur la figure 5, vérifiera la relation :

$$0 < \frac{\alpha}{2} < 45^\circ$$

qui s'écrit aussi, puisque $\frac{\alpha}{2} + \frac{\theta}{2} = 45^\circ$

$$0 < \theta < 90^\circ$$

On peut donc s'attendre à observer une anisotropie qualitativement identique, c'est-à-dire dans le même sens, pour toute valeur de la désorientation θ .

INFLUENCE DE LA NATURE DU JOINT SUR SA SENSIBILITÉ À LA CORROSION

Nous avons jusqu'ici examiné la corrosion d'un joint de grains bien défini. Il importe maintenant de voir quelle influence peut avoir la nature même du joint sur le phénomène de corrosion intergranulaire.

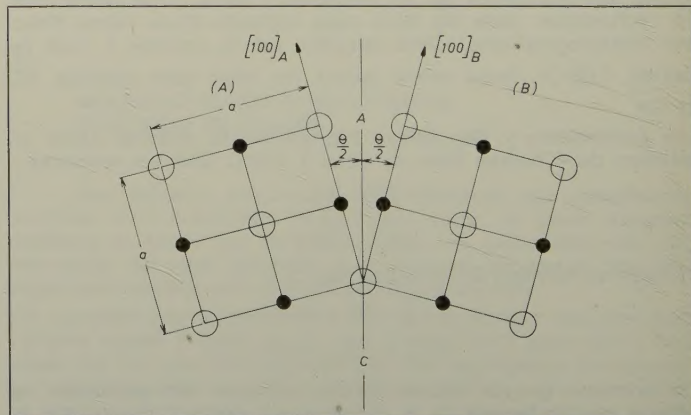
Rappelons que 5 paramètres sont nécessaires pour définir macroscopiquement la géométrie d'un joint de grains, supposé plan. Ils peuvent être choisis de plusieurs façons, mais il est généralement commode de désigner (14) :

- l'axe de la rotation par laquelle se correspondent les deux réseaux, qui est défini par deux paramètres ;
- la mesure de l'angle de cette rotation, qui constitue un autre paramètre ;
- la position du plan de joint par rapport à l'axe de rotation et aux deux réseaux, qui est encore définie par deux paramètres. Pour entreprendre une étude systématique, il faut ne faire varier qu'un seul de ces paramètres, en maintenant les 4 autres fixes.

Joints symétriques de flexion autour de $\langle 001 \rangle$

Un joint symétrique de flexion autour d'un axe $\langle 001 \rangle$ n'a qu'un degré de liberté, comme le montre la figure 6. En effet, quatre paramètres sont fixés de la manière suivante :

Fig. 6 Définition d'un joint symétrique de flexion autour de $\langle 001 \rangle$.



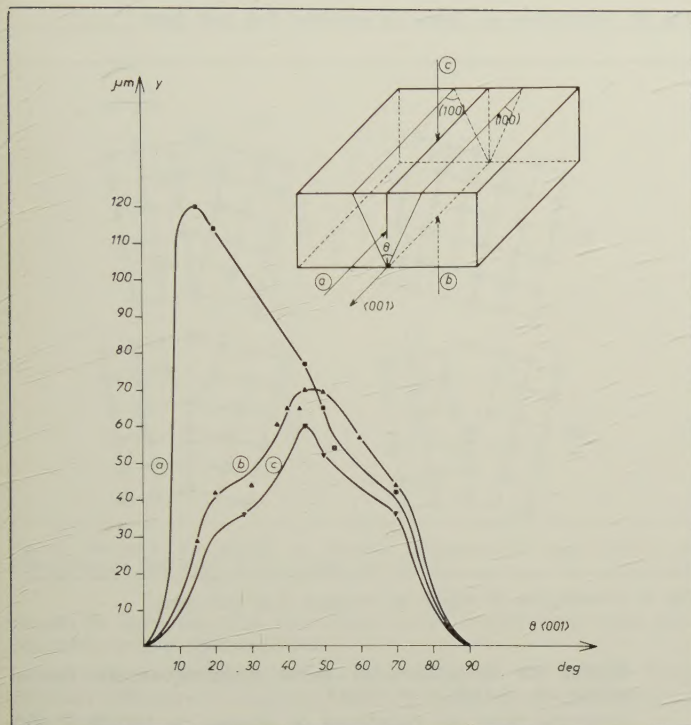


Fig. 7 Variation de la profondeur du sillon intergranulaire avec l'angle de désorientation des deux grains autour de $\langle 001 \rangle$.

— l'axe, normal au plan de figure, de la rotation par laquelle se correspondent les deux réseaux est un axe $\langle 001 \rangle$ qui leur est commun.

— le plan de joint, dont la trace sur le plan de figure est AC, contient l'axe de rotation, et est un plan de symétrie entre les deux réseaux.

Le seul paramètre qui ne soit pas fixé est l'angle de désorientation des deux cristaux. C'est l'angle que font les directions $\langle 100 \rangle$, normales à l'axe de flexion, de chacun des réseaux, et dont la trace du plan de joint est la bissectrice. Nous appelons θ cet angle, dont la valeur peut varier de 0 à 90°.

Sur la figure 7 sont portées, en fonction de l'angle θ , les profondeurs des sillons intergranulaires apparus après un maintien de 10 heures dans de l'eau à 150°C (19). Les points obtenus se placent sur trois courbes (a), (b) et (c). Elles correspondent respectivement aux pénétrations du sillon d'alumine dans la direction de l'axe de flexion $\langle 001 \rangle$, et dans les deux sens $\overrightarrow{AC}$ et $\overrightarrow{CA}$ de la direction normale. L'examen de ces courbes permet de faire plusieurs constatations.

— Pour toute valeur de la désorientation θ , sur la direction normale à l'axe de flexion, la corrosion est plus rapide dans le sens $\overrightarrow{CA}$ que dans le sens $\overrightarrow{AC}$. Ainsi est généralisée, comme on s'y attendait, l'observation dont il a été rendu compte pour une désorientation de 50°.

— La corrosion intergranulaire dans la direction de l'axe de flexion est une fonction de θ , très rapidement variable au voisinage de $\theta = 0$, et plus lentement variable au voisinage de $\theta = 90^\circ$. Elle présente un maximum très accusé pour une désorientation de l'ordre de 15°.

— Pour les désorientations comprises entre 50 et 90°, la vitesse de corrosion, dans la direction de l'axe de flexion, se situe entre les vitesses de corrosion dans les deux sens de la direction normale. Elle est au contraire plus importante que ces dernières pour les désorientations inférieures à 45°.

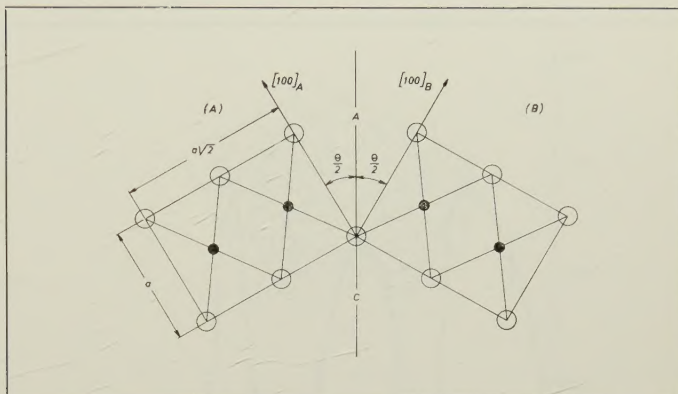


Fig. 8 Définition d'un joint symétrique de flexion autour de $\langle 011 \rangle$.

— Les courbes obtenues ne présentent pas de points de rebroussement pour les valeurs de la désorientation qui correspondent à des joints de macles. En particulier les joints (012) et (013), qui correspondent aux désorientations respectives de 53° et 37°, et qui présentent dans certains cas des propriétés très particulières (20), ne manifestent pas, vis-à-vis de la corrosion une résistance remarquable.

— Enfin, aucune des courbes obtenues ne présente de symétrie par rapport à la droite $\theta = 45^\circ$. Or lorsque deux désorientations ont des valeurs qui sont complémentaires, c'est-à-dire qui ont pour moyenne 45°, les positions relatives des réseaux sont les mêmes, et seules diffèrent les positions du plan de joint, qui font entre elles un angle de 45° (21). On en déduit que la sensibilité d'un joint à la corrosion ne dépend pas seulement de la désorientation des deux réseaux, mais de tous les paramètres géométriques qui le définissent.

Joints symétriques de flexion autour de $\langle 011 \rangle$

Un joint symétrique de flexion autour de $\langle 011 \rangle$ est défini sur la figure 8.

— L'axe, normal au plan de figure, de la rotation par laquelle se correspondent les deux réseaux est un axe $\langle 011 \rangle$ qui leur est commun.

— Le plan de joint contient l'axe de rotation, et est un plan de symétrie entre les deux réseaux.

Le seul paramètre variable est l'angle de désorientation des deux cristaux. C'est l'angle que font les directions $\langle 100 \rangle$, normales à l'axe de flexion, de chacun des réseaux, et dont la trace du plan de joint est la bissectrice. Nous appelons θ cet angle, dont la valeur peut varier de 0 à 180°.

Nous n'avons mesuré les pénétrations intergranulaires que dans le sens $\overrightarrow{AC}$ de la direction normale à l'axe de flexion. Sur la figure 9 ont été portées, en fonction de l'angle θ , les profondeurs des sillons intergranulaires apparus après un maintien de 48 h dans de l'eau à 150°. L'examen de la courbe obtenue permet de faire quatre constatations (19).

— Les joints de flexion autour de $\langle 011 \rangle$ sont moins sensibles à la corrosion intergranulaire que les joints de flexion autour de $\langle 001 \rangle$. Il faut en effet soumettre les premiers 48 h et les seconds 10 h aux mêmes conditions, pour obtenir des profondeurs d'attaque du même ordre de grandeur. L'aspect micrographique de la section droite des sillons est d'ailleurs très différent : dans les joints de flexion autour de $\langle 011 \rangle$, ils sont beaucoup plus larges et plus ouverts que dans les joints de flexion autour de $\langle 001 \rangle$.

— La courbe représentant la profondeur d'attaque en fonction de la désorientation θ possède deux points de rebroussement pour $\theta = 70^\circ 30'$ et $\theta = 129^\circ 30'$: il s'agit respectivement des macles (111) et (311). Ainsi, lorsque le joint est un plan (111) commun

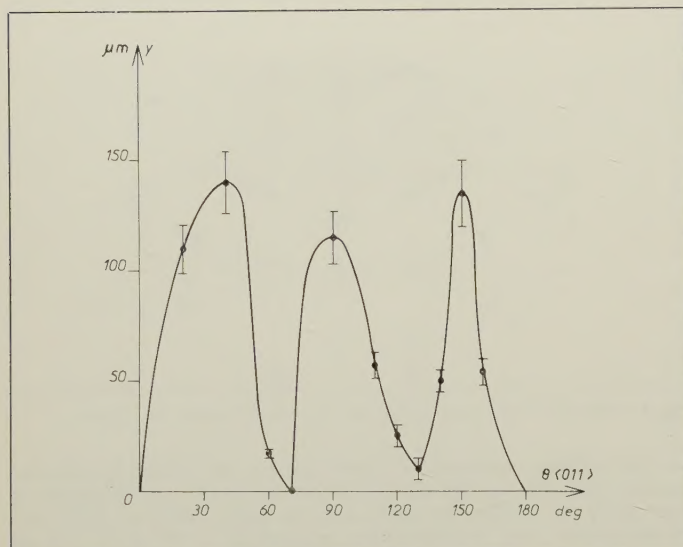


Fig. 9 Variation de la profondeur du sillon intergranulaire avec l'angle de désorientation des deux grains autour de $\langle 011 \rangle$.

aux deux réseaux, il ne présente pas la moindre amorce de corrosion intergranulaire, et lorsque c'est un plan (311) il n'est que légèrement attaqué.

— La courbe ne présente pas de points de rebroussement pour d'autres valeurs de la désorientation, en particulier pour $\theta = 109^\circ 30'$ qui correspond à la macle (211). D'une manière générale, elle a donc la même allure que la courbe donnant en fonction de la désorientation, l'énergie intergranulaire calculée récemment (22).

— Enfin, la courbe ne présente pas de symétrie par rapport à la droite $\theta = 90^\circ$. Or lorsque deux désorientations ont des valeurs qui sont supplémentaires, c'est-à-dire qui ont pour moyenne 90° , les positions relatives des réseaux sont les mêmes, et seules diffèrent les positions du plan de joint, qui sont perpendiculaires (21). On en déduit là encore que la sensibilité d'un joint à la corrosion ne dépend pas seulement de la désorientation des deux réseaux, mais de tous les paramètres géométriques qui le définissent. Parmi les résultats précédents nous retiendrons plus spécialement le suivant : sans que ce soit un caractère général des joints de macle, il en est qui présentent à la corrosion intergranulaire une résistance remarquable ; ce sont les macles (111) et (311), c'est-à-dire celles dont l'énergie calculée est particulièrement faible. Cette corrélation fait apparaître la nécessité de considérer cette fois la structure même des joints, pour interpréter leur comportement dans un milieu agressif. C'est ce que nous tenterons de faire maintenant.

CORROSION, STRUCTURE ET ENERGIE INTERGRANULAIRES

Quel point de départ choisir, pour être en accord avec les idées générales sur la structure des joints de grains que l'on admet aujourd'hui ? La théorie du ciment amorphe émise au début du siècle (23), a peu à peu cédé la place à la théorie du réseau de transition, proposée dès 1929 (24). Celle-ci affirme que, dans le joint, les atomes sont déplacés de la position qu'ils auraient dans l'un ou l'autre des deux cristaux adjacents, de manière à occuper les sites d'un réseau de transition, ainsi nommé parce qu'il permet de passer de l'un à l'autre des réseaux des deux grains.

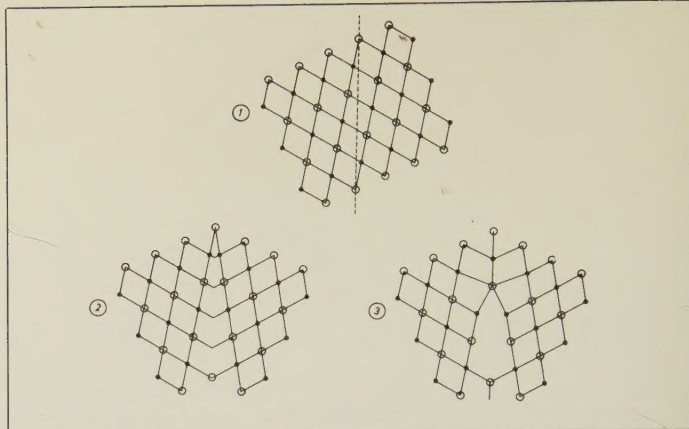


Fig. 10 Construction du réseau de transition d'un joint (pqq).

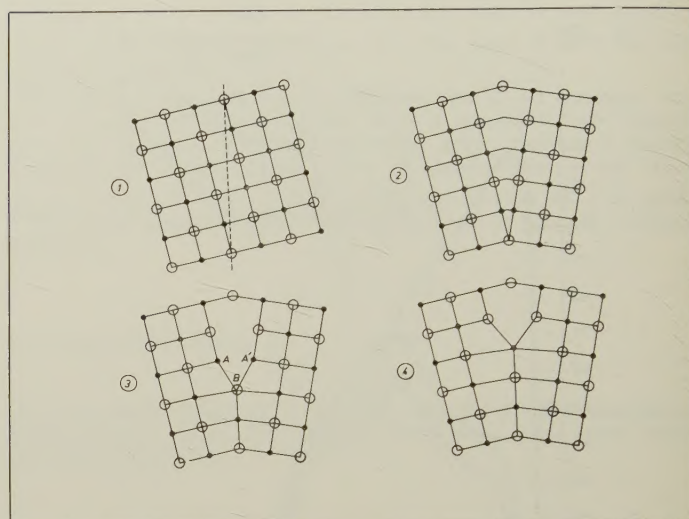


Fig. 11 Construction du réseau de transition d'un joint (Opq).

Réseau de transition des joints symétriques de flexion autour de $\langle 100 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$

Essayons donc de construire le réseau de transition des joints symétriques de flexion autour de $\langle 100 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$. Pour n'avoir à raisonner que sur un volume limité de matière, nous ne considérerons que des joints périodiques, c'est-à-dire des joints de coïncidence. Ce choix simplifie l'étude pratique de la structure du joint, mais ne restreint guère sa généralité. En effet, si un joint n'est pas un joint de coïncidence, il est toujours plus ou moins proche d'un tel joint. Il pourra donc être construit par une superposition d'un joint de coïncidence et d'un joint de faible désorientation, c'est-à-dire d'une paroi de défauts linéaires (25). Cette dernière idée a déjà reçu des confirmations expérimentales (26) (27). Un joint symétrique de flexion, entre deux cristaux désorientés d'un angle θ autour d'une direction $\langle 011 \rangle$, est un plan (pqq) commun aux deux réseaux s'il est possible de trouver deux nombres entiers p et q, premiers entre eux tels que :

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{p}{q \sqrt{2}}$$

Cela est toujours possible s'il s'agit de joints de coïncidence.

De même, un joint symétrique de flexion entre deux cristaux désorientés d'un angle θ autour d'une direction $\langle 100 \rangle$ est un plan (Opq) commun aux deux réseaux s'il est possible de trouver deux nombres entiers p et q, premiers entre eux, tels que :

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{p}{q}$$

Cela encore est toujours possible s'il s'agit de joints de coïncidence.

Considérons donc un échantillon métallique parfaitement monocristallin (fig. 10 et 11), que nous coupons en deux parties identiques par un plan (pqq) (fig. 10) ou par un plan (Opq) (fig. 11). Retournons l'une des parties et ramenons en contact les deux faces de la coupure. Nous avons ainsi introduit dans l'échantillon un joint (pqq) (fig. 10), ou un joint (Opq) (fig. 11).

Cet artifice ne nous fournit évidemment pas le réseau de transition. Certains atomes en particulier se trouvent trop proches, et il faudra les amener en coïncidence dans le plan de joint ou au contraire les en écarter. Pour obtenir, à une relaxation près, le

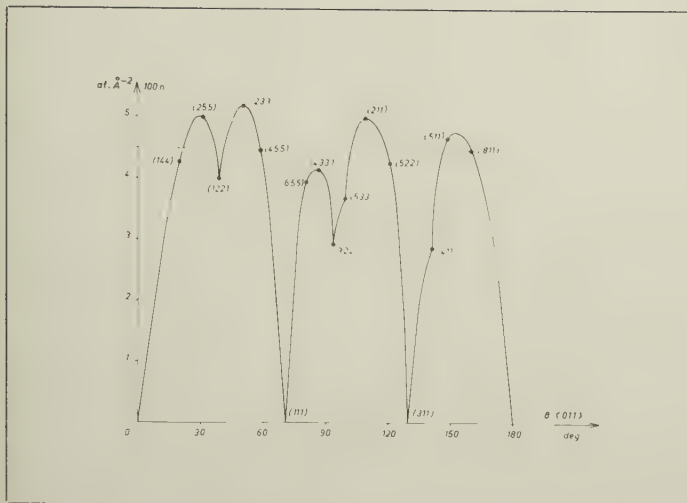


Fig. 12 Variation du défaut de densité intergranulaire avec l'angle de désorientation des deux grains autour de $\langle 011 \rangle$.

réseau de transition d'un joint (Opq) ou d'un joint (pqq), nous proposons le critère suivant (21) :

— on amène dans le joint tout atome qui en est éloigné d'une distance inférieure ou égale à $0,60 r$, r désignant la demi-distance interatomique.

— on laisse de part et d'autre du joint tout atome qui en est distant de plus de $0,60 r$, à moins qu'on ne puisse, en l'amenant dans le joint, permettre à cet atome, ou à l'un de ses plus proches voisins, de retrouver son voisinage normal, même dilaté.

Ce critère purement géométrique a été choisi parce qu'il permet de retrouver, à une relaxation près, les structures intergranulaires auxquelles conduit un calcul énergétique récent (22) (28). Dans le cas des joints (pqq) la première clause joue seule, car la seconde possibilité n'existe pas. Elle existe au contraire dans le cas des joints (Opq). On voit sur la figure 11 qu'en venant en coïncidence dans le joint, les atomes A et A' permettent à l'atome B de retrouver le voisinage qu'il aurait dans le cristal parfait, un peu dilaté sans doute, mais analogue tant par le nombre que par la disposition des premiers voisins. Le voisinage étant l'une des caractéristiques essentielles d'un solide cristallin, on ne sera pas étonné que la structure intergranulaire tende à le conserver, et à se distinguer par là d'une couche de liquide surfondu.

Défaut de densité et corrosion intergranulaire

Nous venons de proposer un artifice permettant d'introduire dans un échantillon parfaitement monocristallin, de volume donné, un joint de coïncidence. Cet artifice ne fait pas varier le volume de l'échantillon. Nous l'avons complété par un critère géométrique qui permet de construire, à une relaxation près, le réseau de transition. Ce critère consiste à placer dans le joint les atomes qui n'en sont pas distants de plus de $0,60 r$, ainsi que ceux auxquels on permet ce faisant de retrouver, ou de redonner à un voisin, un environnement normal. Mais puisque les deux cristaux sont symétriques par rapport au joint, on ne peut y amener un atome sans son symétrique. C'est-à-dire que chaque fois que l'on amène un atome dans le joint, on est obligé d'en supprimer un autre. Le critère proposé impose donc de diminuer le nombre d'atomes dans l'échantillon considéré, dont le volume, rappelons-le, reste invariant. Cette remarque nous permet de définir le défaut de densité d'un joint de coïncidence : c'est le nombre d'atomes qu'il faut supprimer pour introduire ce joint dans un échantillon initialement monocristallin, sans faire varier son volume. Pour obtenir un nombre indépendant de ce volume, nous le rapporterons à l'unité d'aire du joint. S'il faut supprimer N atomes pour introduire

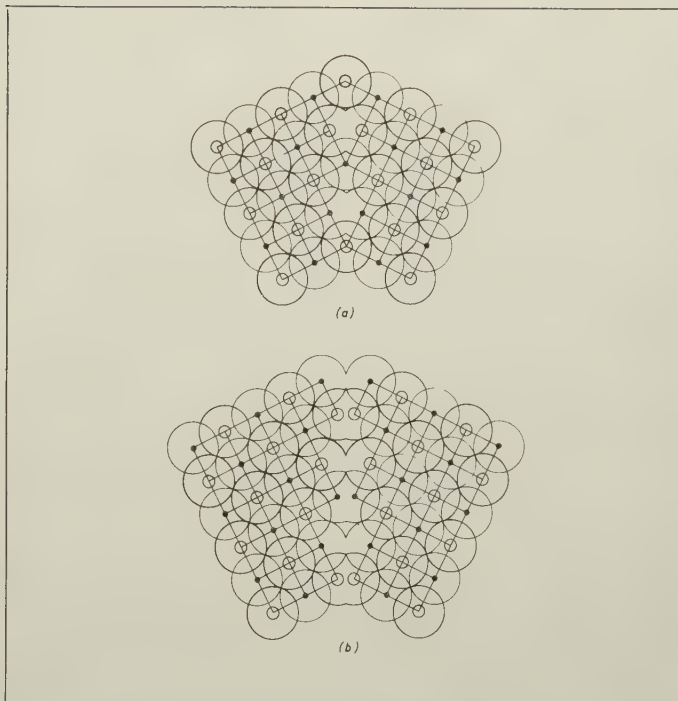


Fig. 13 Détermination du défaut de densité du joint (012).

un joint d'aire A , le défaut de densité sera donc, par définition, le rapport :

$$n = \frac{N}{A}$$

La courbe donnant, pour différents joints (pqq), la valeur du nombre n en fonction de la désorientation θ autour de $\langle 011 \rangle$, est représentée sur la figure 12. Elle comporte deux points de rebroussement très marqués, pour les désorientations correspondant aux macles (111) et (311) : l'introduction de ces joints dans un échantillon monocristallin n'en fait pas varier la densité. D'une manière générale, on ne peut qu'être frappé par l'analogie de cette courbe avec celle de la figure 9, obtenue expérimentalement lorsque l'on porte, en fonction de θ , la profondeur du sillon d'attaque intergranulaire, selon que le plan par lequel on coupe l'échantillon monocristallin passe ou non par le centre d'un atome. Les deux manières conduisent au même réseau de transition, mais non à la même valeur pour le nombre N d'atomes supprimés par période.

Examinons la validité de cette hypothèse dans le cas des joints (Opq). Il faut signaler une ambiguïté dans la construction du réseau de transition du joint (012). Il y a en effet deux manières de procéder, selon que le plan par lequel on coupe l'échantillon monocristallin passe ou non par le centre d'un atome. Les deux manières conduisent au même réseau de transition, mais non à la même valeur pour le nombre N d'atomes supprimés par période.

Si l'on fait passer la coupure par le centre d'un atome (figure 13 a), il faut écarter du joint deux atomes qui en sont trop proches, mais il ne faut pas en supprimer : $N = 0$. Si l'on choisit un plan de coupure à peu près tangent à deux atomes (figure 13 b), il ne faut plus en écarter mais au contraire en amener deux dans le joint : $N = 2$. L'amplitude des déplacements à faire subir aux atomes, soit pour les écarter du joint, soit pour les y amener, est la même. Nous avons adopté la seconde possibilité parce que, dans tous les autres cas, les déplacements qu'il faut faire subir aux atomes, pour obtenir le réseau de transition, s'effectuent

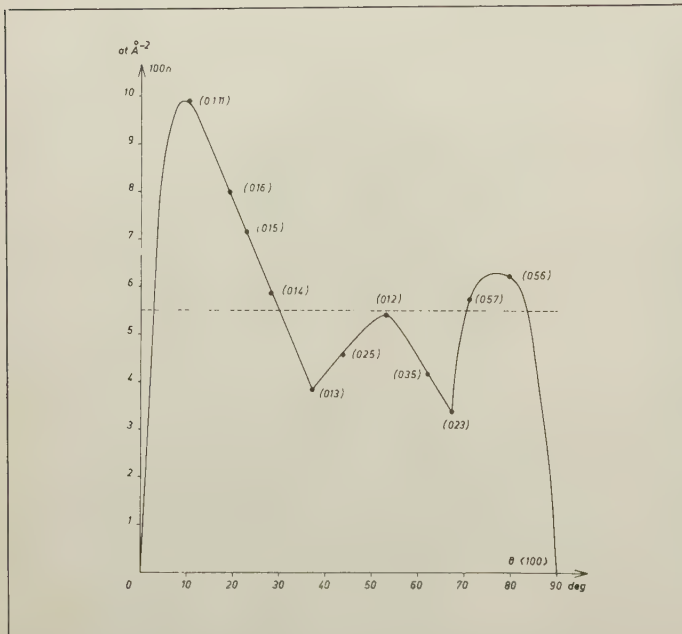


Fig. 14 Variation du défaut de densité intergranulaire avec l'angle de désorientation des deux grains autour de $\langle 100 \rangle$.

essentiellement vers le joint. Dans ces autres cas la détermination du défaut de densité ne présente pas de difficulté. La courbe donnant, pour différents joints (Opq), la valeur du nombre n en fonction de la désorientation θ autour de $\langle 100 \rangle$, est représentée sur la figure 14.

Le nombre n prend, en règle générale, des valeurs plus élevées dans les joints (Opq) que dans les joints (pqq). Nous avons bien constaté que les joints de flexion autour de $\langle 100 \rangle$ sont plus sensibles à la corrosion que les joints de flexion autour de $\langle 011 \rangle$.

La courbe représentative de la fonction $n(\theta)$ présente deux points de rebroussement, pour les désorientations de 37° et 67° qui correspondent respectivement aux joints (013) et (023). Ces rebroussements sont cependant nettement moins importants que ceux apparaissant pour les joints (111) et (311). On ne s'étonnera donc pas outre mesure que les courbes expérimentales obtenues en portant, en fonction de θ , les profondeurs des sillons d'attaque intergranulaires, ne présentent pas de joints de rebroussement pour les désorientations de 37° et 67° , mais seulement des variations de pente au voisinage de ces valeurs. Les mesures expérimentales sont en effet trop imprécises pour que l'on puisse trouver sur les courbes qu'on en déduit des rebroussements de faible amplitude.

La courbe représentative de la fonction $n(\theta)$ passe par un maximum pour une désorientation de l'ordre de 10° . Elle présente en cela une analogie avec la courbe qui représente, en fonction de θ , la pénétration de l'attaque intergranulaire dans la direction de l'axe de flexion. Cette constatation amène évidemment une question : pourquoi est-ce la vitesse de corrosion dans la direction de l'axe de flexion qui semble devoir être reliée au défaut de densité, pour les désorientations comprises entre 0 et 37° du moins ? Il faut noter que cette limite est celle pour laquelle, dans un joint de flexion autour de $\langle 100 \rangle$, il existe des zones de bon accord et des lignes de défauts nettement séparées. Or la méthode de construction du réseau de transition qui a été proposée, montre que le défaut de densité est localisé dans les zones de bon accord, lorsqu'elles existent. On peut donc répondre à la question posée que la vitesse de corrosion est liée au défaut de densité, dans la direction où celui-ci est continu.

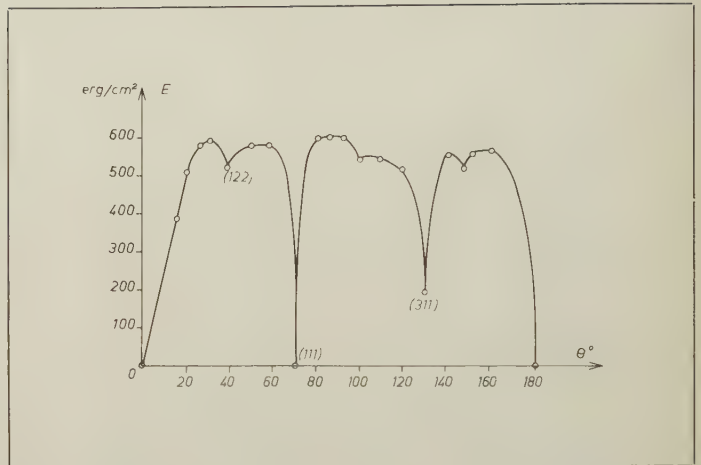


Fig. 15 Variation de l'énergie intergranulaire avec l'angle de désorientation des deux grains autour de $\langle 011 \rangle$.

Cette remarque n'infirme pas l'hypothèse émise, mais lui apporte une précision. Si le défaut de densité est localisé dans des zones bien séparées les unes des autres, comme c'est le cas dans les joints de désorientation faible ou moyenne, il n'est continu que le long d'une seule direction, celle des canaux de mauvais accord ; la pénétration d'hydrogène dans cette direction est favorisée, et le joint présente une anisotropie à l'égard de la corrosion. Si, comme c'est le cas dans les joints de forte désorientation, le défaut de densité n'est pas localisé dans des zones bien séparées les unes des autres, il n'y a pas de direction privilégiée et le joint ne présente pas d'anisotropie notable.

Les considérations qui ont été exposées nous semblent finalement confirmer l'hypothèse émise : c'est le défaut de densité de la structure intergranulaire, par rapport à la structure cristalline parfaite, qui est à l'origine de l'accumulation d'hydrogène dans le joint et du dommage qui en résulte.

Défaut de densité et énergie intergranulaires

Nous venons d'établir un lien étroit entre la corrosion et le défaut de densité intergranulaire. Nous nous proposons d'en établir un autre entre le défaut de densité et l'énergie intergranulaire. En effet, pour les joints de flexion autour de $\langle 011 \rangle$ en particulier, on ne peut s'empêcher de constater une ressemblance entre la courbe de l'énergie calculée (22) représentée sur la figure 15, et la courbe du défaut de densité portée sur la figure 12. On peut donc se demander dans quelle mesure la notion de défaut de densité permet de prévoir les valeurs des énergies intergranulaires.

Energie interne des joints de flexion autour de $\langle 011 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ dans l'aluminium

Considérons d'abord le cas de l'aluminium. Nous définirons l'énergie interne E d'un joint de grains comme celle qu'il faut dépenser pour introduire une unité d'aire de ce joint dans un échantillon initialement monocristallin. Nous disposons justement d'une méthode qui nous permet de le faire. L'étape à laquelle se situe la dépense énergétique essentielle est celle de la suppression d'un certain nombre d'atomes. Admettons que l'énergie nécessaire pour supprimer n atomes soit égale à n fois l'énergie de formation d'une lacune E_V^F :

$$E = n E_V^F$$

et voyons à quels résultats cette hypothèse nous conduit.

Pour créer un joint symétrique de flexion autour de $\langle 011 \rangle$ dans l'aluminium, entre deux cristaux désorientés d'un grand angle,

Métal	$E = k \frac{T_m}{r^2}$ erg.cm ⁻²	Valeur théorique de E erg.cm ⁻²	$S = \frac{0,47}{N_A} \frac{\Delta S_m}{r^2}$ erg. cm ⁻² . °K ⁻¹	T °K	$\gamma = E - TS$ erg. cm ⁻²	Valeurs expérimentales de γ (32)
Ag	820	—	0,36	1173	400	399
Al	630	650 (22)	0,44	0	820	790
Au	880	900 (31)	0,36	0	630	625
Cu	1 140	1 100 (28)	0,46	1300	410	390
Ni	1 520	—	0,49	1338	525	534
Pt	1 470	—	0,39	1713	680	660*
				—	—	—

(*) Donnée obtenue en prenant pour l'énergie superficielle du nickel à sa température de fusion la valeur de 1 725 erg.cm⁻² (33),

et non celle de 1 925 erg.cm⁻² qui a été utilisée par erreur dans la référence (32).

Fig. 16 Valeurs de l'énergie interne, de l'entropie et de l'énergie libre d'un joint de grand angle dans différents métaux de structure CFC.

compris entre 20 et 160°, et différent des valeurs remarquables de 70°30' et 129°30', on voit sur la figure 12 qu'il faut en moyenne supprimer :

$$n < 011 > = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ atome } \text{\AA}^{-2}$$

Puisque l'énergie de formation d'une lacune dans l'aluminium est de 0,76 eV, il faut donc dépenser en moyenne une énergie :

$$E < 011 > = 550 \text{ erg. cm}^{-2}$$

L'ordre de grandeur de ce résultat n'est pas déraisonnable, puisque le calcul énergétique conduit à la valeur de 580 erg. cm⁻² (29). Effectuons donc la même démarche pour les joints symétriques de flexion autour de $< 100 >$. La figure 14 montre que le nombre d'atomes supprimés par unité d'aire prend dans ce cas des valeurs plus dispersées, mais celle de

$$n < 100 > = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ atome } \text{\AA}^{-2}$$

peut être proposée comme moyenne. Cela donne pour l'énergie la valeur suivante :

$$E < 100 > = 670 \text{ erg.cm}^{-2}$$

alors que le calcul énergétique conduit à la valeur de 650 erg.cm⁻² (22).

Ces résultats nous semblent suffisamment encourageants pour que nous essayions de les étendre à d'autres métaux de structure CFC. Nous nous limiterons aux joints de flexion autour de $< 100 >$.

Energie interne des joints de flexion autour de $< 100 >$ dans les métaux de structure CFC

Nous avons appelé n le nombre d'atomes qu'il faut supprimer pour introduire dans un échantillon monocristallin, sans faire varier son volume, un joint d'aire unité. Ce nombre dépend des indices du plan de joint, et du paramètre cristallin a du métal. Par contre la quantité :

$$m = na^2$$

qui représente le nombre d'atomes à supprimer pour introduire dans un échantillon monocristallin un joint d'aire a^2 , est la même pour tout métal de structure CFC, dont l'énergie intergranulaire s'écrit alors :

$$E = m \frac{E_V^F}{a^2}$$

On sait que l'énergie de formation d'une lacune est approximativement proportionnelle à la température absolue de fusion T_m du métal. En effet, elle vérifie à peu près la relation empirique (30) :

$$E_V^F = 9 k T_m$$

dans laquelle k désigne la constante de Boltzmann. Il en résulte que l'énergie intergranulaire, dans un métal de structure CFC, est elle aussi proportionnelle à T_m :

$$E = 9 m k \frac{T_m}{a^2}$$

Le nombre m , qui est le même pour tout métal de structure CFC, ne dépend que des indices cristallographiques du plan de joint. En fait, nous avons vu que pour un joint de flexion autour de $< 100 >$ dans l'aluminium, n vaut en moyenne $5,5 \cdot 10^{-2}$ atome $\text{\AA}^{-2}$. Puisque le paramètre de l'aluminium vaut 4,05 Å environ, le nombre m vaudra en moyenne, pour un joint de flexion autour de $< 100 >$ dans tout métal de structure CFC :

$$m < 100 > = 5,5 \cdot 10^{-2} \cdot 4,05^2 = 0,90 \text{ atome}$$

et l'énergie intergranulaire d'un tel joint devient :

$$E < 100 > = 8 k \frac{T_m}{a^2}$$

ou, en désignant par r la demi-distance interatomique :

$$E < 100 > = k \frac{T_m}{r^2}$$

Les valeurs déduites de cette formule pour différents métaux sont rassemblées dans le tableau de la figure 16. Elles diffèrent de moins de 5 % des valeurs théoriques proposées jusqu'à présent. La grandeur thermodynamique la plus intéressante n'est cependant pas l'énergie interne, mais l'énergie libre, dont la connaissance impose l'évaluation de l'entropie. C'est ce que nous allons tenter maintenant.

Estimation de l'entropie des joints de flexion autour de $< 100 >$

Nous savons construire le réseau de transition d'un joint symétrique de flexion autour de $< 100 >$. Les structures obtenues montrent que, parmi les atomes du joint, certains ont perdu l'entourage normal qu'ils ont dans le monocristal. D'un point de vue phénoménologique, on peut considérer que ces atomes sont à l'état liquide.

Si L est le nombre de tels atomes dans une période d'aire A du joint, le nombre l des atomes privés de leur voisinage normal dans un joint d'aire unité est :

$$l = \frac{L}{A}$$

Si ΔS_m désigne l'entropie de fusion d'une mole du métal, et si N_A désigne le nombre d'Avogadro, le passage de l'état solide à l'état liquide des atomes constituant une unité d'aire du joint, s'accompagne d'une variation d'entropie :

$$S = \frac{l}{N_A} \Delta S_m$$

C'est ce que nous appellerons l'entropie intergranulaire.

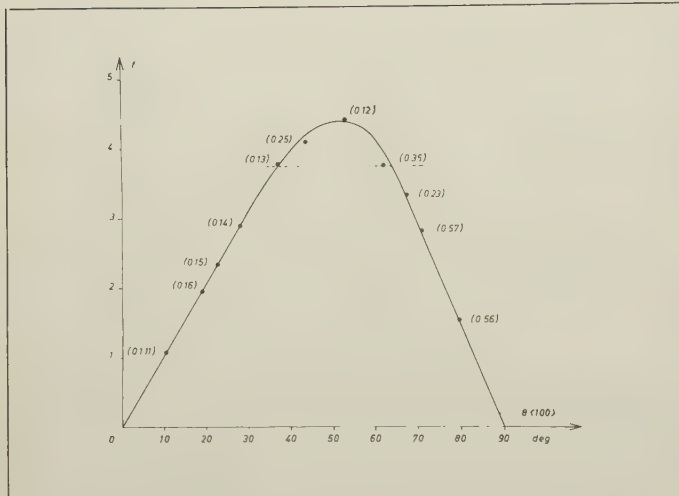


Fig. 17 Variation du nombre d'atomes privés de leur voisinage normal, pour un joint d'aire a^2 dans un métal de structure CFC, avec l'angle de désorientation des deux grains autour de $\langle 100 \rangle$.

Le nombre f dépend des indices du plan de joint et du paramètre cristallin a du métal. Par contre la quantité

$$f = la^2$$

qui est le nombre d'atomes privés de leur voisinage normal dans un joint d'aire a^2 est la même pour tout métal de structure CFC. Sa valeur pour différents joints (Opq) est représentée en fonction de la désorientation θ autour de $\langle 100 \rangle$ sur la figure 17. On voit que le nombre f varie très régulièrement avec l'angle θ . Sa connaissance permet d'obtenir l'entropie intergranulaire par la relation :

$$S = \frac{f}{N_A} \frac{\Delta S_m}{a^2}$$

qui s'écrit aussi :

$$S = \frac{f}{8N_A} \frac{\Delta S_m}{r^2}$$

Celle-ci a permis de tracer les courbes de la figure 18. Elles représentent l'entropie des joints de flexion autour de $\langle 100 \rangle$ dans différents métaux, en fonction de la désorientation θ .

Pour les joints de forte désorientation, comprise entre 30° et 70° par exemple, on voit sur la figure 17 que le nombre f vaut en moyenne :

$$f \langle 100 \rangle = 3,75 \text{ atomes}$$

Introduisons cette valeur dans l'expression de l'entropie intergranulaire :

$$S \langle 100 \rangle = \frac{0,47}{N_A} \frac{\Delta S_m}{r^2}$$

Les résultats auxquels conduit cette expression pour différents métaux sont rassemblés dans le tableau de la figure 16. Il est difficile de les confronter à des données théoriques ou expérimentales encore très imprécises et trop peu nombreuses.

Il faut souligner que la valeur utilisée pour l'entropie de fusion des métaux a été déterminée pour leur point de fusion. Les valeurs proposées pour les entropies intergranulaires ne sont donc valables qu'au voisinage de cette température.

Energie libre d'un joint de forte désorientation

Connaissant l'énergie interne E et l'entropie S d'un joint, on obtient son énergie libre γ à la température T par la relation :

$$\gamma = E - TS$$

Les valeurs proposées plus haut, pour l'énergie interne et l'entropie d'un joint de flexion de forte désorientation autour de

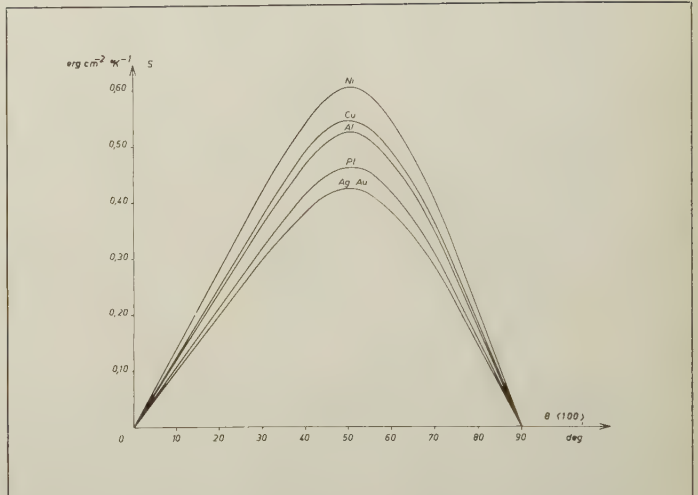


Fig. 18 Variation de l'entropie d'un joint symétrique de flexion autour de $\langle 100 \rangle$ dans quelques métaux de structure CFC, avec l'angle de désorientation des deux grains.

$\langle 100 \rangle$, nous permettent d'évaluer leur énergie libre au zéro absolu et au voisinage du point de fusion du métal. Nous l'avons fait pour des températures choisies par divers expérimentateurs, afin de comparer nos résultats avec les données expérimentales rassemblées dans une récente revue du sujet (32). Les valeurs que nous proposons sont portées dans le tableau de la figure 16. Leur accord, à moins de 5% près, avec les résultats expérimentaux obtenus pour des joints de grains ordinaires, permet de considérer qu'un joint de flexion de forte désorientation autour de $\langle 100 \rangle$ représente assez bien un joint quelconque.

CONCLUSION

Comme la plupart des problèmes posés à la science des matériaux, celui de la corrosion intergranulaire de l'aluminium par l'eau chaude est complexe, à cause de la multiplicité des facteurs qui entrent en jeu. Pour n'en laisser au hasard qu'une part aussi limitée que possible, nous avons utilisé des bi et tricristaux orientés, préparés par solidification contrôlée en nacelle horizontale. Dans ces cristaux, nous avons prélevé des échantillons qui ont été exposés à de l'eau à 150°C .

En étudiant la corrosion d'un joint symétrique de flexion entre deux cristaux désorientés de 50° autour d'un axe $\langle 100 \rangle$, joint assez quelconque, puisqu'il n'est ni de faible désorientation ni de haute coïncidence, nous avons décelé une forme originale de l'anisotropie d'un joint de ce type. La corrosion en effet ne progresse pas à la même vitesse dans les deux sens de la direction normale à l'axe de flexion. Nous pensons que cette anisotropie ne résulte pas de la structure intrinsèque du joint, mais de sa position par rapport aux deux réseaux qu'il sépare, et dont les directions $\langle 011 \rangle$ constituent des canaux privilégiés pour la diffusion d'hydrogène. En attribuant un rôle essentiel à cette étape de la réaction cathodique, notre hypothèse s'accorde avec les conclusions généralement admises.

Deux séries de bicristaux, contenant respectivement des joints symétriques de flexion autour de $\langle 001 \rangle$ et $\langle 011 \rangle$, nous ont permis d'examiner dans ces deux cas l'influence de l'un des cinq paramètres qui définissent macroscopiquement la géométrie d'un joint de grains. Cette étude a montré en particulier que, parmi

les joints de macle, il en est qui présentent à la corrosion intergranulaire une résistance remarquable : ce sont les joints (111) et (311), c'est-à-dire ceux dont les énergies calculées sont les plus faibles. L'ensemble des résultats obtenus a fait apparaître la nécessité de considérer cette fois la structure même des joints pour interpréter leur comportement.

Une méthode géométrique a été proposée pour construire le réseau de transition des joints symétriques de flexion autour de $\langle 011 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$. Les structures obtenues sont, à une relaxation près, celles auxquelles conduit un calcul énergétique. La méthode permet de mesurer le défaut de densité du joint, défini comme le nombre d'atomes qu'il faut supprimer pour introduire dans un échantillon initialement monocristallin, sans faire varier son volume, une unité d'aire de ce joint. Nous avons montré que le défaut de densité de la structure intergranulaire, par rapport à l'édifice cristallin parfait, est une des causes essentielles de l'accumulation d'hydrogène dans le joint et du dommage qui en résulte.

Abordant enfin un point de vue thermodynamique, nous avons montré que l'énergie interne d'un joint provient également du défaut de densité de sa structure, et que son entropie résulte de la perte de leur voisinage normal subie par certains atomes.

Toutes ces considérations montrent l'importance de la part qui revient à la structure intergranulaire dans les propriétés physico-chimiques et les caractéristiques thermodynamiques d'un joint de grains. Il faut souligner qu'elles ont été suggérées par les résultats expérimentaux de l'étude d'un cas de corrosion intergranulaire, que seuls des bicristaux nous ont permis d'obtenir. Cet exemple, modeste mais encourageant, devrait convaincre les spécialistes de la corrosion de l'utilité que peuvent présenter pour leurs travaux les mono et bicristaux orientés.

BIBLIOGRAPHIE

1. **J. M. Bryan**
Soc. Chem. Ind., 1950, **69**, 169
2. **M. J. Lavigne**
Mét. Progress, 1953, **64**, 84
3. **J. E. Draley et W. E. Ruther**
Corrosion, 1956, **12**, 441 t et 480 t
4. **H. Coriou, L. Grall et J. Hure**
Rev. Mét., 1956, **53**, 776
5. **P. Lelong et J. Herenguel**
Rev. Mét., 1956, **53**, 784
6. **J. E. Draley et W. E. Ruther**
J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, 329
7. **F. Rohrmann**
Trans. Electrochem. Soc., 1934, **66**, 229
8. **P. Lacombe et N. Yannaquis**
Rev. Mét., 1948, **45**, 68
9. **F. Montariol**
Corrosion Anti-Corrosion, 1958, **6**, 101
10. **P. Lacombe**
Mét. Corr. Ind., 1956, **31**, 337
11. **O. P. Arora et M. Metzger**
Trans. Aime, 1966, **236**, 1205
12. **B. Chalmers**
Can. J. Phys., 1953, **31**, 132
13. **C. Goux et J. Montuelle**
Mém. Sci. Rev. Mét., 1959, **56**, 497
14. **C. Goux**
Mém. Sci. Rev. Mét., 1961, **58**, 661 et 769
15. **J.-Y. Boos, B. Duquaire, F. Faure, F. Leroy, C. Ranson et J. Rieu**
Mém. Sci. Rev. Mét., 1971, **68**, 443
16. **J. Levy**
Thèse, Paris, 1968
17. **J.-Y. Boos et C. Goux**
C. R. Acad. Sci. Paris, 1968, **267 C**, 1554
18. **R. S. Nelson et M. W. Thompson**
Phil. Mag., 1963, **8**, 1677
19. **J.-Y. Boos et C. Goux**
C.R. Acad. Sc. Paris, 1970, **271 C**, 978
20. **M. Biscondi et C. Goux**
Mém. Sci. Rev. Mét., 1968, **65**, 167
21. **J.-Y. Boos**
Thèse, Paris, 1971
22. **G. Hasson et C. Goux**
C.R. Acad. Sci. Paris, 1970, **217 C**, 1048
23. **J. A. Ewing et W. Rosenhain**
Phil. Trans. R. Soc. A, 1901, **195**, 279
24. **F. Hargreaves et R. J. Hills**
J. Inst. Metals, 1929, **41**, 257
25. **D.G. Brandon, B. Ralph, S. Ranganathan et M.S. Wald**
Acta Met., 1964, **12**, 813
26. **J. Levy**
Phys. Stat. Sol., 1969, **31**, 193
27. **T. Schober et R. W. Balluffi**
Phil. Mag., 1970, **21**, 109
28. **G. C. Hasson, J.-B. Guillot, B. Baroux et C. Goux**
Phys. Stat. Sol. (a), 1970, **2**, 551
29. **G. Hasson et C. Goux**
Scripta Met., 1971, **5**, 889
30. **Y. A. Kraftmakher et P. G. Strelkov**
In « Vacancies and Interstitials in Metals », NHPC, Amsterdam, 1970, 70
31. **M. Weins, H. Gleiter et B. Chalmers**
Scripta Met., 1970, **4**, 235
32. **E. D. Hondros**
Interfaces Conference, Melbourne 1969, Butterworths, 1969, 77
33. **E. R. Hayward et A. P. Greenough**
J. Inst. Metals, 1960, **88**, 217

Extrait de L'HYDROGENE DANS LES METAUX
Tome 1
Editions Science et Industrie
6 avenue Pierre I^{er} de Serbie
Paris 16^e

